

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 103 52 457.6

Anmeldetag: 07. November 2003

Anmelder/Inhaber: BASF Aktiengesellschaft, 67056 Ludwigshafen/DE

Bezeichnung: Homopolymere auf Acrylsäurebasis mit Taurin modifiziert für die Wasserbehandlung

IPC: C 08 F, C 02 F, C 23 F

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 23. November 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Erosig

Homopolymere auf Acrylsäurebasis mit Taurin modifiziert für die Wasserbehandlung

Beschreibung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von (Meth)acrylsäurecopolymeren, die durch dieses Verfahren erhältlichen (Meth)acrylsäurecopolymere sowie deren Verwendung zur Wasserbehandlung, bevorzugt bei Kühl- bzw. Wärmeprozessen, und bei der Scaleinhibierung in der Erdölförderung.
- 10 Bei der Erdölförderung kommt es während des Förderprozesses durch Temperaturänderungen und Vermischen von Lagerstättenwasser mit Injektionswasser zu Ausfällungen von Carbonaten und Sulfaten der Erdalkalimetalle. Sie verstopfen die Poren der Formation und lagern sich an Rohroberflächen ab, wodurch sie die Förderung erschweren und manchmal unmöglich machen.
- 15 In der Wasserbehandlung, bei Kühl- bzw. Wärmeprozessen einschließlich der Meerwasserentsalzung, oder allgemein bei Wärmeübertragungsprozessen werden dem jeweiligen Kühl- bzw. Wärmemedium im Allgemeinen Formulierungen zugesetzt, die Korrosion und Ablagerungen in den Kreisläufen verhindern oder zumindest stark verzögern. Hierzu werden Formulierungen verwendet, die je nach Anforderung Zinksalze, Polyphosphate, Phosphonate, Polymere, Biozide und/oder Tenside enthalten.
- 20 Zur Beherrschung des Korrosionsschutzes und der Belagsverhinderung in offenen Kühlkreisläufen unterscheidet man prinzipiell zwei Verfahren:
- 25 Zum einen kann man phosphorhaltige Formulierungen in den Kühl- bzw. Wärmemedien verwenden. Typische Beispiele hierfür sind Polyphosphate und Phosphonate wie 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (HEDP), 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure (GBTC) und Aminotrimethylenphosphonsäure (ATMP), die jeweils in Form ihrer Natriumsalze verwendet werden. Diese phosphorhaltigen Formulierungen bewirken im Allgemeinen eine Härtestabilisierung. Polyphosphate verbessern darüber hinaus die Korrosionsinhibierung.
- 30 Alternativ können in Kühl- und Wärmemedien auch Zinksalze eingesetzt werden, wobei die darin enthaltenen Zinkionen hauptsächlich zum Schutz von Stahl dienen.
- 35 In einigen Fällen werden den Phosphonaten auch Zinksalze in geringen Mengen zugesetzt, um neben einer Härtestabilisierung gleichzeitig den verwendeten Stahl zu schützen.
- 40 Die Wirkungen dieser Zusätze werden durch geeignete Polymere unterstützt:

Geeignete Polymere können zum einen die Wirkung von Phosphonaten zur Härtestabilisierung unterstützen und zum anderen können sie auch Polyphosphate stabilisieren, insbesondere wenn diese in hohen Konzentrationen zugesetzt werden. Dadurch werden Calciumphosphat-Ausfällungen verhindert. Ferner können geeignete Polymere auch Zinkverbindungen stabilisieren, so dass es nicht zu Ablagerungen auf der Metalloberfläche und damit zu einer Zerstörung des Schutzfilms kommt. Die korrosionsinhibierende Wirkung wird im Beispiel von Phosphonaten so erklärt, dass sich ein Film auf der Metalloberfläche bildet. Dadurch wird der Stahl vom Kühl- bzw. Wärmedium getrennt. Der sich bildende Film besteht größtenteils aus Eisen(II)- und Calcium-Ionen und dem eingebauten Phosphonat. Er ist extrem dünn, so dass eine Stabilisierung gewährleistet sein muss, damit es nicht zum Zusammenbruch kommt und an einzelnen Stellen Korrosion auftreten kann.

Zur Stabilisierung von Phosphonaten und Phosphaten geeignete Polymere sind grundsätzlich aus dem Stand der Technik bekannt.

So beschreibt beispielsweise die EP-A 0 244 584 N-substituierte Acrylamide, die Sulfoethylamid-Gruppen tragen und zur Korrosionsinhibierung von industriellen Kühlkreisläufen verwendet werden. Die Herstellung dieser N-substituierten Acrylamide erfolgt durch Umamidierung von polymeren Acrylamiden. Die N-substituierten Acrylamide gemäß EP-A 0 244 584 inhibieren die Phosphationen, nicht aber die Phosphonationen.

Die EP-B 0 330 876 beschreibt zur EP-A 0 244 584 strukturanaloge N-substituierte Acrylamide. Die Anwendung gemäß EP-B 0 330 876 dieser N-substituierten Acrylamide bezieht sich allerdings auf die Stabilisierung von Eisen in wässrigen Systemen, wobei der genaue Amidierungsgrad der verwendeten N-substituierten Acrylamide nicht offenbart ist.

Die US 4,801,388 beschreibt Verfahren zur Verhinderung von Abscheidungen in wässrigen Systemen durch Zugabe von Polymeren auf Basis von (Meth)acrylsäure und Sulfoalkyl(meth)acrylamid bzw. (Meth)acrylamid.

Die US 4,604,431 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Acrylamidoalkylsulfonsäure durch Umsetzung von Acrylsäure oder Methacrylsäuregruppenhaltigen Polymeren mit Alkylsulfonsäuren unter Druck und bei erhöhter Temperatur.

US 4,756,881 offenbart die Verwendung von Polymeren enthaltend Acrylamidoalkylsulfonsäuren in Kombination mit organischen Phosphaten zur Korrosionsinhibierung in industriellen Kühlwässern.

Die Polymere des oben genannten Standes der Technik haben den Nachteil, dass sie bei höheren Calciumkonzentrationen ausfallen. Insbesondere bei der gemeinsamen Verwendung von Phosphonat- und Zinkionen in Kühl- bzw. Wärmekreisläufen sind darüber hinaus Polymere vorteilhaft, die sowohl auf Phosphonationen als auch auf Zinkionen gleichzeitig stabilisierend wirken. Ferner sind Polymere vorteilhaft, die bei Verwendung von Polyphosphat-Zusätzen und insbesondere bei Vorhandensein von Calciumionen in hoher Konzentration, eine Ausfällung von Calciumphosphat verhindern. Schließlich sind Polymere wünschenswert, die Feststoffpartikel im Allgemeinen dispergieren, so dass deren Ablagerung auf den Metalloberflächen der Kühl- bzw. Wärmesysteme vermieden wird. Diese Anforderungen werden von den Polymeren des Standes der Technik nicht oder nur unzureichend erfüllt.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist somit die Bereitstellung eines Verfahrens zur Herstellung von Polymeren, die in Kühl- bzw. Wärmekreisläufen in dem jeweiligen Medium die härtestabilisierende Wirkung von Phosphonaten unterstützen und gleichzeitig Polyphosphate stabilisieren, so dass es beispielsweise in Gegenwart von Calciumionen nicht zu Ausfällungen kommt. Darüber hinaus sollen die durch das erfindungsgemäße Verfahren erhältlichen Polymere Zinkverbindungen stabilisieren, so dass diese keine Ablagerungen auf den Metalloberflächen von Kühl- bzw. Wärmekreisläufen bilden.

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von (Meth)acrylsäurecopolymeren, das durch die folgenden Verfahrensschritte gekennzeichnet ist:

- (1) radikalische Polymerisation von (Meth)acrylsäure, wobei ein Polymer I resultiert, und
- (2) Amidierung des aus Verfahrensschritt (1) stammenden Polymers I durch Umsetzung mit mindestens einer Aminoalkansulfonsäure.

In Verfahrensschritt (2) des erfindungsgemäßen Verfahrens beträgt das Verhältnis der Carboxylatgruppen des aus Verfahrensschritt (1) stammenden Polymers I im Verhältnis zu den Aminoalkylsulfonsäure vorzugsweise 2 : 1 bis 15 : 1, besonders bevorzugt 3 : 1 bis 11 : 1, insbesondere 4 : 1 bis 8 : 1.

Der Verfahrensschritt (1) wird bei Temperaturen von vorzugsweise 100 bis 200 °C, besonders bevorzugt 105 bis 135 °C, insbesondere 120 bis 125 °C, durchgeführt.

Verfahrensschritt (1) wird vorzugsweise in einem geschlossenen Reaktionsgefäß, beispielsweise einem Autoklaven, durchgeführt. Der Druck in Verfahrensschritt (1) ergibt B03/0725

sich somit im Allgemeinen durch den Dampfdruck (Eigendruck) der verwendeten Komponenten bei den oben genannten Temperaturen. Unabhängig davon kann gegebenenfalls auch unter zusätzlichem Druck oder aber unter vermindertem Druck gearbeitet werden.

5

Die radikalische Polymerisation der Monomere erfolgt vorzugsweise unter Verwendung von Wasserstoffperoxid als Initiator. Als Polymerisationsinitiatoren können aber auch alle Verbindungen verwendet werden, die unter den Reaktionsbedingungen Radikale bilden, beispielsweise Peroxide, Hydroperoxide, Peroxidisulfate, Peroxodicarbonsäuren, Peroxicarbonsäureester und /oder Azoverbindungen.

10

15

20

25

30

35

Gegebenenfalls können in Verfahrensschritt (1) des erfindungsgemäßen Verfahrens zusätzlich weitere Monomere verwendet werden, beispielsweise mit (Meth)acrylsäure copolymerisierbare ethylenisch ungesättigte Monomere. Geeignete Copolymerisate sind beispielsweise monoethylenisch ungesättigte Carbonsäuren wie Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Mesaconsäure, Methylenmalonsäure und Citraconsäure. Weitere copolymerisierbare Monomere sind C₁- bis C₄-Alkylester von monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren wie Acrylsäuremethylester, Acrylsäureethylester, Methacrylsäuremethylester, Methacrylsäureethylester, Hydroxyethylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylacrylat, Hydroxypropylmethacrylat und Hydroxybutylacrylat. Als Comonomere eignen sich außerdem Alkylpolyethylenglykol(meth)acrylate, die sich von Polyalkylenglykolen mit 2 bis 50 Ethylenglykoleinheiten ableiten, Monoallylether von Polyethylenglykolen mit 2 bis 50 Ethylenglykoleinheiten und Allylalkohol. Weitere geeignete Monomere sind Acrylamid, Methacrylamid, N-Vinylformamid, Styrol, Acrylnitril, Methacrylnitril und/oder Sulfonsäuregruppen tragende Monomere sowie Vinylacetat, Vinylpropionat, Allylphosphonat, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam, N-Vinylimidazol, N-Vinyl-2-methylimidazolin, Diallyldimethylammoniumchlorid, Dimethylaminoethylacrylat, Diethylaminoethylacrylat, Dimethylaminoethylmethacrylat und Diethylaminoethylmethacrylat. Die basischen Monomere wie Dimethylaminoethylmethacrylat können beispielsweise in Form der freien Basen, als Salze mit starken Säuren wie mit Salzsäure, Schwefelsäure oder Phosphorsäure oder in Form von quaternierten Verbindungen als Comonomere verwendet werden. Ebenso können die oben genannten Säuregruppen enthaltenden Monomeren in Form der freien Säuren oder als Salze, beispielsweise der Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze bei der Polymerisation eingesetzt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann vorzugsweise so ausgeführt werden, dass das (Meth)acrylsäurecopolymer Sulfonatgruppen mit einem Gegenion aufweist, das ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Protonen, Alkaliionen oder Ammoniumio-

5

nen. Allerdings können im Allgemeinen die Sulfonatreste der (Meth)acrylsäurecopolymere mit jedem beliebigen Gegenion abgesättigt sein.

Das in Verfahrensschritt (1) des erfindungsgemäßen Verfahrens erhältliche Polymer I wird vorzugsweise in einer Polymerlösung erhalten, die einen Feststoffgehalt von vorzugsweise 10 bis 70 %, besonders bevorzugt 30 bis 60 %, insbesondere 45 bis 55 %, aufweist.

In einer besonderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird vor der Amidierung des Polymers I in Verfahrensschritt (2) die das Polymer I enthaltende Polymerlösung auf einen pH-Wert von vorzugsweise 2,0 bis 9,0, besonders bevorzugt 4,0 bis 7,5, insbesondere 4,5 bis 6,5 eingestellt. Hierfür eignen sich prinzipiell alle Basen, vorzugsweise werden jedoch wässrige Lösungen von Alkalihydroxiden, beispielsweise wässrige Natronlauge, verwendet.

Die Amidierung (Verfahrensschritt (2)) wird vorzugsweise unter einer Schutzgasatmosphäre durchgeführt, beispielsweise unter Verwendung von Argon oder Stickstoff.

Der Verfahrensschritt (2) des erfindungsgemäßen Verfahrens wird vorzugsweise bei Temperaturen von 140 bis 250 °C, besonders bevorzugt 165 bis 200 °C, insbesondere 175 bis 185 °C, durchgeführt. Dabei beträgt das Molverhältnis von Monomereinheiten in Polymer I zu Aminoalkansulfonsäure vorzugsweise 15 zu 1 bis 2 zu 1, besonders bevorzugt 11 zu 1 bis 3 zu 1, insbesondere 8 zu 1 bis 4 zu 1. Der Druck in Verfahrensschritt (2) beträgt vorzugsweise 1 bis 25 bar, besonders bevorzugt 5 bis 17 bar, insbesondere 7 bis 13 bar.

In einer besonderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird als Aminoalkylsulfonsäure Aminoethylsulfonsäure verwendet, so dass das aus Verfahrensschritt (2) resultierende Polymer Einheiten auf Basis von Aminoethylsulfonsäure aufweist. Allerdings können auch beliebig andere Aminoalkylsulfonsäuren verwendet werden. Diesbezüglich wird auf obige Ausführungen verwiesen.

Die durch Verfahrensschritt (2) des erfindungsgemäßen Verfahrens erzeugten Sulfoalkylamid-Struktureinheiten sind in dem (Meth)acrylsäurecopolymer vorzugsweise statistisch verteilt:

Durch den Reaktionstyp der radikalischen Polymerisation in Verfahrensschritt (1) wird die Verteilung der Sulfoalkylamid-Einheiten zwischen den einzelnen Polymermolekülen und entlang einer Polymerkette entscheidend beeinflusst. So wird im Allgemeinen ein Gemisch anders strukturierter Polymerketten erhalten, als durch die radikalische Copolymerisation von Monomeren entsprechender Struktur. So können sich polymeranalog

hergestellte Polymere deutlich von Polymeren, die durch die radikalische Copolymerisation des Monomers Acrylamid mit Acrylsäure und anschließender Umamidierung der Amideinheiten mit Aminoalkylsulfonsäure erhalten werden, unterscheiden. Auch eine radikalische Copolymerisation von Acrylsäure, Terelactonsäure und Acrylamid mit anschließender Umamidierung führt im Allgemeinen zu anderen Strukturen. Bei den zuletzt beschriebenen Polymerisationen wird die Verteilung der Sulfoalkylamid-Einheiten durch die Copolymerisationsparameter der bei der radikalischen Copolymerisation eingesetzten Monomere vorbestimmt. Im Ergebnis ist die Statistik der Verteilung unterschiedlicher funktioneller Gruppen am Polymerrückgrat bei polymeranalog synthetisierten Polymeren im Allgemeinen eine andere als bei Einführung entsprechender Gruppen durch radikalische Copolymerisation.

Weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind (Meth)acrylsäurecopolymere, die nach dem oben beschriebenen Verfahren erhalten werden.

Diese (Meth)acrylsäurecopolymere enthalten vorzugsweise

(a) 30 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 40 bis 90 Gew.-%, besonders bevorzugt 60 bis 80 Gew.-%, eines Poly(meth)acrylsäure-Grundgerüsts,

(b) 5 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 60 Gew.-%, besonders bevorzugt 20 bis 40 Gew.-%, Amideinheiten auf Basis von Aminoalkylsulfonsäuren umfassen,

wobei das Gesamtgewicht der Einheiten in dem (Meth)acrylsäurecopolymer 100 Gew.-% beträgt und alle Gewichtsangaben auf das (Meth)acrylsäurecopolymer bezogen sind.

Die erfindungsgemäßen (Meth)acrylsäurecopolymere verhindern bereits im unterstöchiometrischen Bereich, dass zu viele Calciumionen in den Film auf den Metalloberflächen von beispielsweise Kühl- bzw. Wärmekreisläufen eindringen.

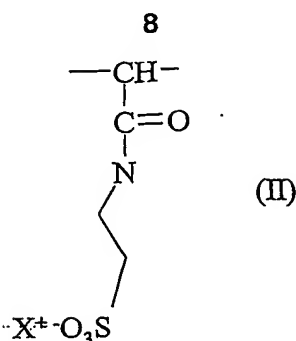
Das gewichtsmittlere Molekulargewicht der erfindungsgemäßen (Meth)acrylsäurecopolymere beträgt vorzugsweise 1.000 bis 20.000 g/mol, besonders bevorzugt 1.500 bis 10.000 g/mol, insbesondere 2.000 bis 6.000 g/mol. Die Bestimmung des gewichtsmittleren Molekulargewichts erfolgt dabei durch Gel-Permeations-Chromatographie (\approx GPC) bei Raumtemperatur mit wässrigen Elutionsmitteln.

Die erfindungsgemäßen (Meth)acrylsäurecopolymere weisen einen K-Wert von vorzugsweise 5 bis 50, besonders bevorzugt 8 bis 35, insbesondere 11 bis 16, auf. Der K-Wert wurde nach Fikentscher (ISO 174, DIN 53726) bestimmt.

Gegebenenfalls können die erfindungsgemäßen (Meth)acrylsäurecopolymere zusätzlich Einheiten von anderen, mit (Meth)acrylsäure copolymerisierbaren ethylenisch ungesättigten Monomeren enthalten. Hierfür geeignete Monomere sind beispielsweise monoethylenisch ungesättigte Carbonsäuren wie Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Mesaconsäure, Methylenmalonsäure und Citraconsäure. Weitere copolymerisierbare Monomere sind C₁- bis C₄-Alkylester von monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren wie Acrylsäuremethylester, Acrylsäureethylester, Methacrylsäuremethylester, Methacrylsäureethylester, Hydroxyethylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylacrylat, Hydroxypropylmethacrylat und Hydroxybutylacrylat. Als Monomere eignen sich außerdem Alkylpolyethylenglykol(meth)acrylate, die sich von Polyalkylenglykolen mit 2 bis 50 Ethylenglykoleinheiten ableiten, Monoallylether von Polyethylenglykolen mit 2 bis 50 Ethylenglykoleinheiten und Allylalkohol. Weitere geeignete Monomere sind Acrylamid, Methacrylamid, N-Vinylformamid, Styrol, Acrylnitril, Methacrylnitril und/oder Sulfonsäuregruppen tragende Monomere sowie Vinylacetat, Vinylpropionat, Allylphosphonat, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam, N-Vinylimidazol, N-Vinyl-2-methylimidazolin, Diallyldimethylammoniumchlorid, Dimethylaminoethylacrylat, Diethylaminoethylacrylat, Dimethylaminoethylmethacrylat und Diethylaminoethylmethacrylat. Die basischen Monomere wie Dimethylaminoethylmethacrylat können beispielsweise in Form der freien Basen, als Salze mit starken Säuren wie mit Salzsäure, Schwefelsäure oder Phosphorsäure oder in Form von quarternierten Verbindungen als Comonomere verwendet werden. Ebenso können die oben genannten Säuregruppen enthaltenden Monomere in Form der freien Säuren oder als Salze, beispielsweise der Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze bei der Polymerisation eingesetzt werden.

Die Amideinheiten auf Basis von Aminoalkylsulfonsäuren können von jeder beliebigen Aminoalkylsulfonsäure abgeleitet werden. Besonders geeignete Aminoalkylsulfonsäuren sind solche mit 2 bis 12, vorzugsweise 4 bis 10 Kohlenstoffatomen. Die Aminogruppen können primär, sekundär oder tertiär sein. Als weitere Substituenten können die Aminoalkylsulfonsäuren beispielsweise Hydroxy- oder Alkoxygruppen oder Halogenatome aufweisen. Die Alkylgruppen können ungesättigt oder vorzugsweise gesättigt, gerade oder verzweigt oder zum Ring geschlossen sein. Die Aminogruppen können innerhalb der Kette der Aminoalkylgruppen oder als seiten- oder endständige Substituenten angeordnet sein. Sie können auch Bestandteil eines vorzugsweise gesättigten heterocyclischen Ringes sein.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält das erfindungsgemäße (Meth)acrylsäurecopolymer die Struktureinheit (II) auf Basis von Aminoethansulfonsäure (Taurin):



Im Allgemeinen können die Sulfonatreste der (Meth)acrylsäurecopolymere mit jedem beliebigen Gegenion abgestättigt sein. Vorzugsweise ist das Gegenion ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Protonen, Alkaliionen oder Ammoniumionen.

5

Die Sulfoalkylamid-Struktureinheiten sind in dem (Meth)acrylsäurecopolymer vorzugsweise statistisch verteilt.

10

Die erfindungsgemäßen (Meth)acrylsäurecopolymere unterscheiden sich in ihrer Wirkungsweise in der Wasserbehandlung, Scaleinhibierung und im Korrosionsschutz deutlich von den (Meth)acrylsäurepolymeren des Standes der Technik, die durch Umamidierung der entsprechenden (Meth)acrylsäureamidpolymere mit Aminoalkylsulfonsäuren erhalten werden.

15

20

25

30

Diese charakteristische Wirkungsweise ist bedingt durch die vorzugsweise statistische Verteilung der Sulfoalkylamid-Struktureinheiten. Durch die direkte Amidierung der Polyacrylsäure wird die Verteilung der Sulfoethylamid-Einheiten zwischen den einzelnen Polymermolekülen und entlang einer Polymerkette entscheidend beeinflusst. So wird in charakteristischer Weise ein Gemisch anders strukturierter Polymerketten erhalten, als durch die radikalische Copolymerisation von Monomeren entsprechender Struktur. So unterscheiden sich polymeranalog dargestellte Polymer beispielsweise deutlich von Polymeren, die durch die radikalische Copolymerisation des Monomers Acrylamid mit Acrylsäure und anschließender Umamidierung der Amideinheiten mit Aminoethansulfonsäure erhalten werden. Bei der zuletzt beschriebenen Polymerisation wird die Verteilung der Sulfoethylamid-Einheiten durch die Copolymerisationsparameter der bei der radikalischen Copolymerisation eingesetzten Monomere vorbestimmt. Im Ergebnis ist die Verteilung unterschiedlicher funktioneller Gruppen am Polymerrückgrat durch radikalische Copolymerisation eine signifikant andere als bei der polymeranalogen Einführung entsprechender Gruppen in bereits synthetisierte Polymere.

Darüber hinaus betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Stabilisierung von Phosphaten, Phosphonaten und/oder Zinkionen, beispielsweise Zinkchlorid oder Zinkphosphat, in wässrigen Systemen, wobei dem System mindestens ein erfindungsgemäßes (Meth)acrylsäurecopolymer und/oder mindestens ein durch das erfindungsgemäßes

B03/0725

mäße Verfahren erhältliches (Meth)acrylsäurecopolymer zugesetzt wird. Dabei beträgt die Menge des Polymers in dem wässrigen System vorzugsweise von 5 bis 200 ppm, besonders bevorzugt 5 bis 50 ppm, insbesondere 10 bis 40 ppm, jeweils bezogen auf das wässrige System.

5

Die erfindungsgemäßen Polymere können dem wässrigen System über eine oder mehrere Dosierstellen direkt zudosiert werden oder aber in Mischung mit einer anderen Komponente eingebracht werden.

10

Die oben beschriebenen erfindungsgemäßen (Meth)acrylsäurecopolymere und/oder durch das erfindungsgemäße Verfahren erhältlichen (Meth)acrylsäurecopolymere können zur Wasserbehandlung, Scaleinhibierung bei der Erdölförderung und/oder zur Korrosionsinhibierung in wässrigen Systemen verwendet werden.

15

Gegebenenfalls kann es sinnvoll sein, die erfindungsgemäßen (Meth)acrylsäurecopolymere in Formulierungen zu verwenden. Weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind somit Formulierungen zur Wasserbehandlung, Scale-inhibierung bei der Erdölförderung und/oder zur Korrosionsinhibierung, die mindestens ein erfindungsgemäßes (Meth)acrylsäurecopolymer und/oder mindestens ein durch das erfindungsgemäße Verfahren erhältliches (Meth)acrylsäurecopolymer enthalten. Dabei enthalten die erfindungsgemäßen Formulierungen gegebenenfalls weitere Bestandteile. Solche Formierungsbestandteile sind beispielsweise:

20

25

a) Kondensierte lineare und ringförmige Polyphosphate, wie Natriumtriphosphat, Natriumhexametaphosphat;

30

b) Phosphonate, wie 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure, Aminotri-(methylendiphosphonsäure), 1-Hydroxyethylen(1,1-diphosphonsäure), Ethylendiamin-tetramethylen-phosphonsäure, Hexamethylendiamin-tetramethylen-phosphonsäure oder Diethylentriamin-pentamethylen-phosphonsäure,

35

c) Aminocarboxylate wie Nitrilotriessigsäure, Ethylendiamintetraessigsäure, Diethylentriaminpentaessigsäure, Hydroxyethylethylendiamintriessigsäure, Methylglycindiessigsäure, Gluconat, Gluconheptonat, Ethylendiamindisuccinat und Imindisuccinat;

40

d) wasserlösliche Polymere, wie Homo- und Copolymere von sulfongruppenhaltigen Monomeren, wie 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, Styrolsulfonsäure oder Vinylsulfonsäure mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht von 500 bis 15.000 oder Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Polykondensate,

nebst weiteren Formierungsbestandteilen wie Tensiden, Dispergiermitteln, Entschäumern, Korrosionsinhibitoren, Sauerstoffängern und Bioziden.

Die Formulierung, die das inhibierend bzw. dispergierend wirkende Polymer enthält, kann sowohl direkt dem wässrigen System über eine oder mehrere Dosierstellen zudosiert werden.

- 5 Die vorliegende Erfindung wird anhand der folgenden Beispiele verdeutlicht.

AUSFÜHRUNGSBEISPIELE:**1.) Herstellung erfindungsgemäßer Polymere**

Es wird ein Polymer aus Acrylsäure hergestellt (Verfahrensschritt (1)).

- a) In einem Reaktor mit Stickstoffzuführung, Rückflusskühler und Dosiervorrichtung wurde eine Mischung von 394 g destilliertem Wasser und 5,6 g phosphoriger Säure (50%-ig) unter Stickstoffzufuhr und Rühren auf 95 °C Innentemperatur erhitzt. Dann wurden parallel (1) 936 g Acrylsäure, (2) 280 g Natriumper-oxidsulfatlösung (10%-ig) und (3) 210 g einer 40 gew.-%igen wässrigen Natriumhydrogensulfatlösung kontinuierlich in 5 h zugegeben. Nach einstündigem Nachrühren bei 95 °C wurde das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt und durch Zugabe von 169 g 50 gew.-%iger Natronlauge auf einen pH-Wert von 4,0 eingestellt.

Es wurde eine klare Polymerlösung mit einem Feststoffgehalt von 54 Gew.-% und einem K-Wert von 25 (1 gew.-%ige wässrige Lösung, 25 °C) erhalten.

- b) In einem druckstabilen Reaktionskessel mit Rührer, Stickstoffzufuhr, Temperaturfühler, Druckanzeige und Entlüftungsmöglichkeit wurde eine Mischung aus 1.000 g der Polymerlösung aus a) (Feststoffgehalt = 50 %) und 130,47 g Taurin (Aminoethansulfonsäure) gefüllt. Zu dieser Mischung wurde 110 g einer 50 %igen wässrigen Natronlauge gegeben. Die Apparatur wurde dreimal mit Stickstoff gespült und geschlossen. Dann wurde das Gemisch unter Rühren auf eine Innentemperatur von 180 °C erhitzt. Dabei baute sich ein Druck von ca. 10 bar auf. Bei dieser Temperatur wurde das Gemisch für 5 Stunden gehalten. Dann wurde die Mischung ohne Entspannung abgekühlt. Die Apparatur wurde geöffnet und auf einen pH-Wert von 7,2 eingestellt. Es wurde eine klare gelbe Lösung mit einem Feststoffgehalt von 49,6 % und einem K-Wert von 14,6 (1%ig in 3 % NaCl-Lösung) erhalten.

2.) Herstellung des Referenzpolymeren durch Umamidierung

- a) In einem Reaktor mit Stickstoffzufuhr, Rückflusskühler und Dosiervorrichtung wurden 180 g destilliertes Wasser vorgelegt und unter Stickstoffzufuhr und Rühren auf Rückflusstemperatur erhitzt. Der Stickstoffstrom wurde abgestellt und dann parallel (1) 180,15 g Acrylsäure, (2) 35,55 g Acrylamid, (3)

143,8 g einer 30 gew.-%igen wässrigen Wasserstoffperoxidlösung und (4) 21,6 g Mercaptoethanol (10 gew.-%ig in Wasser) kontinuierlich in 5 h zugegeben. Nach zweistündigem Nachrühren bei Rückflusstemperatur wurde das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt und durch Zugabe von 169 g 50 gew.-%iger Natronlauge auf einen pH-Wert von 4,0 eingestellt.

Es wurde eine klare Lösung Poly(acrylamid)[16,6 Mol-%]-acrylsäure mit einem Feststoffgehalt von 18,2 Gew.-% und einem K-Wert von 11,5 (1 gew.-%ige wässrige Lösung, 25 °C) erhalten.

- b) Die Umamidierung erfolgt in Anlehnung an die Herstellvorschrift aus der Patentschrift EP 0 330 876 B1, Beispiel 1, wobei das Verhältnis COOH zu SO₃H im Produkt angepasst ist, damit das Polymer zu Beispiel 1 vergleichbar ist (gleicher Tauringehalt in beiden Polymeren, wobei der pH-Wert auf pH = 6 angehoben wurde, um den Umsatz zu erhöhen):

In einem druckstabilen Reaktionskessel mit Rührer, Stickstoffzufuhr, Temperaturfühler, Druckanzeige und Entlüftungsmöglichkeit wurde eine Mischung aus 500 g der Polymerlösung aus a) (Feststoffgehalt = 18,2 %) und 27,7 g Taurin (Aminoethansulfonsäure) gefüllt. Zu dieser Mischung wurde 76,7 g einer 50%igen wässrigen Natronlauge gegeben. Die Apparatur wurde dreimal mit Stickstoff gespült und geschlossen. Dann wurde das Gemisch unter Rühren auf eine Innentemperatur von 150 °C erhitzt. Dabei baute sich ein Druck von ca. 10 bar auf. Bei dieser Temperatur wurde das Gemisch für 4 Stunden gehalten. Dann wurde die Mischung ohne Entspannung abgekühlt. Die Apparatur wurde geöffnet und auf einen pH-Wert von 7,2 eingestellt. Es wurde eine klare gelbe Lösung mit einem Feststoffgehalt von 25,4 % und einem K-Wert von 13,9 (1 %ig in 3 % NaCl-Lösung) erhalten.

3.) Verwendung von Polymeren zur Inhibierung von Calciumphosphat und Calciumphosphonat

a) Calciumphosphat-Inhibierung

Grundlage ist die Prüfung der Inhibierungswirkung von Polymeren für die Anwendung in Kühlwasserkreisläufen.

Geräte: Dr. Lange Photometer, Typ LP2W

Filter 435 nm

Absaugvorrichtung mit Membranfilter 0,45 µm

Schüttelwasserbad (GFL-Modell 1083)

300 ml-Lupolen-Becher (verschließbar)

Einmalküvetten (4 ml, Ratiolab)

Waage Sartorius Typ LC 4800 - P

Reagenzien: Vanadat/Molybdat - Reagenz zur Phosphatbestimmung (Merck)

Testlösung A: 0,42 g H_3PO_4 -Lösung (5 %), auf 1 l mit
dest. Wasser auffüllen

Testlösung B: 1,64 g/l $\text{CaCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
0,79 g/l $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$
1,08 g/l NaHCO_3

Polymerlösung: 0,1%ig, bezogen auf Wirksubstanz

Durchführung: 100 ml der Testlösung A werden in die Lupolen-Becher vorgelegt, 2 - 4 ml 0,1%ige Polymerlösung zugesetzt (10 - 20 ppm) und anschließend 100 ml der Testlösung B zugefügt. Nach Verschließen der Becher stellt man sie 24 h bei 70 °C in das Schüttelbad. Nach dem Abkühlen (ca. 1 h) werden die Probelösungen über Membranfilter (0,45 µm) abgesaugt. 50 ml der abgesaugten Lösung nimmt man nun zur Bestimmung der Rest-Phosphatmenge, indem man 10 ml des Vanadat/Molybdat-Reagenz hinzufügt. Nach 10-minütiger Reaktionszeit kann man nun am Photometer den Phosphatgehalt anhand von Eichkurven bestimmen.

Konzentration

der Prüflösung: GH = 5,4 mmol/l
KH = 6,42 mmol/l
 PO_4 = 10 ppm
Polymer = 10 - 20 ppm Wirksubstanz

Tabelle: Inhibierung [%]

Dosierung (ppm)	15	20	25
Taurin-modifiziertes Polymer (erfindungsgemäß)	90	96	100
Umamidiertes Polymer (nicht erfindungsgemäß)	38	96	100

b) Calciumphosphonat - Inhibierung

Grundlage ist die Prüfung der Inhibierungswirkung von Polymeren für die Anwendung in Kühlkreisläufen.

Geräte: Dr. Lange Photometer Typ LP 2 W, Filter 800 nm
Absaugvorrichtung mit Membranfilter 0,45 µm
Schüttelwasserbad (GFL-Modell 1083)
300 ml Lupolen-Becher (verschließbar)
Dr. Lange Fertigtest LCK 350
Waage Sartorius Typ LC 4800 - P

Reagenzien: Testlösung A:
2,2 g/l HEDP 1%ig WS (Dequest 2010), bzw. 5,7 g/l PBTC
1%ig WS (Bayhibit AM) oder 2,1 g/l ATMP 1 %ig WS (Dequest 2000), auf 1 l mit dest. Wasser auffüllen

Testlösung B:
1,64 g/l $\text{CaCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
0,79 g/l $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$
1,08 g/l NaHCO_3
0,1 % Polymerlösung bezogen auf Wirksubstanz

Durchführung: 100 ml der Testlösung A werden in die Lupolen-Becher vorgelegt, 2 - 4 ml 0,1%ige Polymerlösung zudosiert (10 - 20 ppm) und anschließend 100 ml der Testlösung B zugefügt. Nach Verschließen der Becher stellt man sie für 24 Stunden bei 70 °C in das Schüttelbad. Nach dem Abkühlen (ca. 1 Std.) werden die Probelösungen über einen Membranfilter (0,45 µm) abgesaugt. Nun wird die inhibierte Phosphonat-Menge mittels Dr. Lange Fertigtest LCK 350 bestimmt.

Konzentration
der Prüflösung: GH = 5,4 mmol/l
KH = 6,42 mmol/l
PO₄ = 10 ppm
Polymer = 10 - 20 ppm Wirksubstanz

Tabelle: Inhibierung [%]

Dosierung (ppm)	10	20	30
Taurin-modifiziertes Polymer (erfindungsgemäß)	68	94	100
Umamidiertes Polymer (nicht erfindungsgemäß)	52	84	89

5

Bei dem umamidierten Polymer handelt es sich um ein Terpolymer aus AS, Acryl-amid und Acrylamidoethansulfonsäure. Das erfindungsgemäße Polymer weist eine erhöhte Calciumphosphatinhibierung im unteren Dosierbereich und eine erhöhte Calciumphosphonat-Inhibierung im gesamten Dosierbereich gegenüber dem umamidierten Polymer auf. Diese Wirkung ist insbesondere bei Verwendung unterstöchiometrischen Mengen ausgeprägt.

10

4.) Beispiele für Formulierungen zur Wasserbehandlung, insbesondere für Kühlwasser

a) Polymer/Zink-Formulierung (frei von Phosphat)

i)	erfindungsgemäßes Polymer	40 %	(Belagsverhinderer, Zinkstabilisierung)
ii)	Zinkchlorid	25 %	(Korrosionskontrolle)
iii)	Tolyltriazol	0,5 %	(Korrosionskontrolle)
iv)	Entschäumer	2 %	(Benetzung)
v)	Biozid		(Mikroorganismenkontrolle)

15

b) organische Formulierung (frei von Phosphat und Schwermetallen)

i)	erfindungsgemäßes Polymer	20 - 25 %	(Phosphonatstabilisierung, Dispergierung von Schlamm)
ii)	Phosphonat (HEDP + PBTC)	10 - 20 %	(Belagsverhinderer, Korrosionsinhibierung)
iii)	Tolyltriazol	2 - 5 %	(Korrosionskontrolle)
iv)	Entschäumer	1 - 3 %	(Benetzung)
v)	Biozid		(Mikroorganismenkontrolle)

HEDP = 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure, Natriumsalz

PBTC = 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure, Natriumsalz

c) *Phosphat/Phosphonatformulierung*

i)	erfindungsgemäßes Polymer	20 %	(Phosphatinhibierung, Phosphon- tainhibierung)
ii)	Phosphat/Phosphonat	5 – 15 %	(Korrosionskontrolle, Belags- verhinderer)
iii)	Tolyltriazol	2 - 5 %	(Korrosionskontrolle)
iv)	Entschäumer	1 - 3 %	(Benetzung)

5 5.) **Bestimmung des mittleren Molekulargewichts**

Die Bestimmung des gewichtsmittleren Molekulargewichtes erfolgte durch Gel-Permeations-Chromatographie (= GPC) bei Raumtemperatur mit wässrigen Elutionsmitteln (0,08 m TRIS-Puffer (TRIS = Tris(hydroxymethyl)aminomethan) mit pH = 7 in destilliertem Wasser + 0,15 m NaCl + 0,01 m NaN₃). Die Proben besaßen eine Konzentration von $c = 0,1$ Massen-%, das Injektionsvolumen betrug $V_{inj} = 200 \mu\text{L}$. Die Kalibrierung erfolgte mit einer breit verteilten Natrium-Polyacrylat-Kalibriermischung. Die Chromatographiesäulenkombination bestand aus Waters Ultrahydrogel 1000, 500, 500 und TSK PW-XL 5000 (Fa. TosohHaas). Zur Detektion wurde ein Differentialrefraktometer eingesetzt.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von (Meth)acrylsäurecopolymeren, gekennzeichnet durch die folgenden Verfahrensschritte:
- 5
- (1) radikalische Polymerisation von (Meth)acrylsäure, wobei ein Polymer I resultiert, und
- (2) Amidierung des aus Verfahrensschritt (1) stammenden Polymers I durch Umsetzung mit mindestens einer Aminoalkansulfonsäure.
- 10
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Verfahrensschritt (1) bei Temperaturen von 100 bis 200 °C durchgeführt wird.
- 15
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass Verfahrensschritt (2) bei Temperaturen von 140 bis 250 °C durchgeführt wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Molverhältnis von Monomeren in Polymer I zu Aminoalkansulfonsäure 15 zu 1 bis 2 zu 1 beträgt.
- 20
5. (Meth)acrylsäurecopolymere, erhältlich nach einem Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 4.
- 25
6. (Meth)acrylsäurecopolymer nach Anspruch 5, umfassend
- (b) 30 bis 95 Gew.-% eines Poly(meth)acrylsäure-Grundgerüsts,
- (c) 5 bis 70 Gew.-% Amideinheiten auf Basis von Aminoalkylsulfonsäuren,
- 30
- wobei das Gesamtgewicht der Einheiten in dem sulfongruppenhaltigen Polymer 100 Gew.-% beträgt und alle Gewichtsangaben auf das sulfongruppenhaltige Polymer bezogen sind.
- 35
7. (Meth)acrylsäurecopolymer nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, dass das gewichtsmittlere Molekulargewicht des sulfongruppenhaltigen Polymers 1.000 bis 20.000 g/mol beträgt.

2

8. Verfahren zur Stabilisierung von Phosphaten und/oder Phosphonaten und/oder Zinkionen in wässrigen Systemen, wobei dem System ein Polymer gemäß einem der Ansprüche 5 bis 7 zugesetzt wird.
- 5 9. Verwendung von (Meth)acrylsäurecopolymeren gemäß einem der Ansprüche 5 bis 7 zur Wasserbehandlung, Scaleinhibierung bei der Erdölförderung und/oder Korrosionsinhibierung in wässrigen Systemen.
- 10 10. Formulierung zur Wasserbehandlung, Scale-Inhibierung bei der Erdölförderung und/oder Korrosionsinhibierung, enthaltend (Meth)acrylsäurecopolymere gemäß einem der Ansprüche 5 bis 7.

Homopolymere auf Acrylsäurebasis mit Taurin modifiziert für die Wasserbehandlung

Zusammenfassung

- 5 Es werden (Meth)acrylsäurecopolymere, umfassend Methacrylsäureeinheiten beschrieben, wobei das Polymer mit Aminoalkylsulfonsäure funktionalisiert ist. Darüber hinaus wird ein Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung zur Wasserbehandlung, Scale-Inhibierung bei der Erdölforderung und Korrosionsinhibierung in wässrigen Systemen beschrieben.

10

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/EP04/012542

International filing date: 05 November 2004 (05.11.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: DE
Number: 103 52 457.6
Filing date: 07 November 2003 (07.11.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 01 April 2005 (01.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER: _____**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.